

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 10 月 21 日 (21.10.2004)

PCT

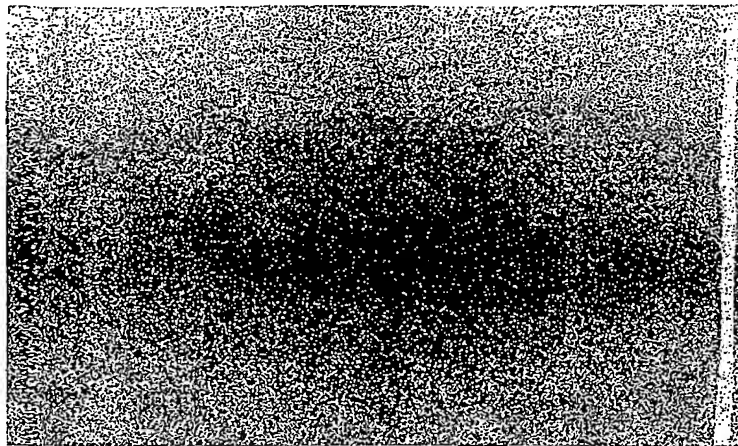
(10) 国際公開番号
WO 2004/090197 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C25D 1/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004927
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 5 日 (05.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-100647 2003 年 4 月 3 日 (03.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 福田
金属箔粉工業株式会社 (FUKUDA METAL FOIL &
POWDER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒600-8435 京都府 京都市
下京区松原通室町西入 中野之町 1 7 6 番地 Kyoto
(JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐野 恭司
(SANO, Yasushi) [JP/JP]; 〒569-1031 大阪府 高槻市 松
が丘 2-2 1-1 Osaka (JP). 左近 薫 (SAKON, Kaoru)
[JP/JP]; 〒607-8204 京都府 京都市 山科区栗栖野華
ノ木町 7 福田アパート 1 0 3 号 Kyoto (JP). 赤嶺 尚
志 (AKAMINE, Naoshi) [JP/JP]; 〒607-8204 京都府 京
都市 山科区栗栖野華ノ木町 7 華ノ木寮 3 0 8 号
Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 安藤 順一 (ANDO, Junichi); 〒604-0845 京都
府 京都市 中京区烏丸通御池上る二条殿町 5 4 6 斎
藤都ビル 6 階 Kyoto (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

/ 続葉有 /

(54) Title: ELECTROLYTIC COPPER FOIL WITH LOW ROUGHNESS SURFACE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 低粗面電解銅箔及びその製造方法



× 1, 0 0 0

1 0 μ m

(57) Abstract: An electrolytic copper foil with low roughness surface whose surface roughness (Rz) is 2.0 μ m or less, the surface uniformly provided with low roughness without uneven surge, which electrolytic copper foil exhibits a percent elongation of 10.0% or higher at 180°C. This electrolytic copper foil with low roughness surface can be obtained by a process for producing an electrolytic copper foil, comprising passing a direct current between an insoluble anode consisting of a titanium plate coated with a Platinum Group element or oxide thereof and a titanium drum as a cathode counter to the anode in an electrolyte of an aqueous solution of sulfuric acid/copper sulfate, wherein the electrolyte contains an oxyethylene surfactant, a polyethylencimine or derivative thereof, a sulfonate of active organosulfur compound and chloride ions.

(57) 要約: 粗面粗さ Rz が 2.0 μ m 以下で該粗面に凹凸のうねりがなく均一に低粗度化された粗面を持ち、且つ、180°C における伸び率が 10.0% 以上である低粗面電解銅箔である。この低粗面電解銅箔は、硫酸-硫酸銅水溶液を電解液とし、白金属元素又はその酸化物元素で被覆したチタン板からなる不溶性陽極と該陽極に対向する

/ 続葉有 /

WO 2004/090197 A1



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

陰極にチタン製ドラムを用い、当該両極間に直流電流を通じる電解銅箔の製造方法において、前記電解液にオキシエチレン系界面活性剤、ポリエチレンイミン又はその誘導体、活性有機イオウ化合物のスルホン酸塩及び塩素イオンを存在させることによって得ることができる。

1

明 細 書

低粗面電解銅箔及びその製造方法

技術分野

本発明は、プリント配線板用途やリチウム二次電池用負極集電体用途に実用で
5 きる粗面に凹凸のうねりがなく均一に低粗度化された粗面を持つ低粗面電解銅箔
及びその製造方法に関する。

背景技術

周知のとおり、電解銅箔は、硫酸－硫酸銅水溶液を電解液とし、白金元素又
はその酸化物元素で被覆したチタン板からなる不溶性陽極と該陽極に対向する陰
10 極にチタン製ドラムを用い、当該両極間に直流電流を通ずることによってチタン
製ドラム表面に電解銅を析出させ、このときチタン製ドラムは一定速度で回転し
ており、析出した電解銅をドラム表面から引き剥がして連続的に巻き取るという
方法によって製造されている。

なお、本発明においては、電解銅箔のドラム表面に接していた側の面を「光沢
15 面」と指称し、逆の面を「粗面」と指称する。

前記の様にして電解銅箔は製造されているが、この電解銅箔は当業者間におい
て「未処理銅箔」と呼ばれており、通常はこの未処理銅箔のままで使用されるこ
とはなく、印刷回路用電解銅箔の場合には、樹脂との接着性を向上させることを
目的にした粗化处理工程や耐熱性、耐薬品性及び防錆力を付与することを目的に
20 した各種表面処理工程を経て製品とされている。

古くは、未処理電解銅箔の製造工程において電解液に $10 \sim 100 \text{ mg/L}$ の
塩素イオンと $0.1 \sim 4.0 \text{ mg/L}$ のにかわ又はゼラチンとを存在させること

によって粗面側の山谷形状を先鋭化させる（粗くする）手段が採られているが、近年に到っては、電解銅箔の用途であるプリント配線板やリチウム二次電池用負極集電体には粗面側の粗度ができるだけ低く、光沢面と粗面との粗度差が小さく（光沢面は陰極ドラム表面の平滑な形状を写し取るので、光沢面と粗面との間には必然的に粗度差が生じる。）、しかも薄い電解銅箔が求められてきている。

これは、プリント配線板の場合には、ファインライン化やファインパターン化に伴う回路精度向上の観点からの要求からであり、また、リチウムイオン二次電池用負極集電体の場合には、光沢面と粗面との粗度差、換言すれば、表面積の差に基づく電池反応の差を考慮する必要が少なくなるという理由からである。

しかし、光沢面と粗面との粗度差を小さくし、しかも実用可能な機械的諸特性を満足させることは困難である。

従来、電解銅箔の製造方法において、電解液に各種水溶性高分子物質、各種界面活性剤、各種有機イオウ系化合物、塩素イオンなどを適宜選定して添加することによって光沢面と粗面との粗度差を小さくできることが知られており、例えば日本特表 2002-506484 号公報には、電解液に低分子量水溶性セルロースエーテル、低分子量水溶性ポリアルキレングリコールエーテル、低分子量水溶性ポリエチレンイミン及び水溶性スルホン化有機硫黄化合物を添加する場合には粗面側に約 $3.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下の高さの微細突端を持つ電解銅箔（未処理電解銅箔）が得られることが開示されており、例えば日本特許第 3313277 号公報には、電解液にセルロースエーテル、低分子量膠、メルカプト基を持つ化合物及び塩化物イオンを添加する場合には、粗面側の粗度が低くて光沢面と粗面との粗度差が小さく、しかも高い高温時伸び率を示す電解銅箔（未処理電解銅箔）が得られることが開示されている。

本発明者等は、硫酸－硫酸銅水溶液からなる電解液に前記各公報に記載されて

いる各種水溶性高分子物質、各種有機イオウ系化合物、塩素イオンなどを適宜組み合わせて添加し、電解銅箔を得る実験を数多く行ったところ、得られた電解銅箔の粗面側の粗度は低くできたが、当該粗面には緩やかな凹凸のうねり（後出第7図参照）が生じていた。

5 電解銅箔（未処理銅箔）の粗面に生じている緩やかな凹凸のうねりは、前記粗化処理工程において銅結晶粒子の異常折出を誘起する要因となり、製品の粗面粗さ（ R_z ）を上昇させることになる。

また、フレキシブルプリント配線板用途では絶縁フィルムと接着させる工程で銅箔は熱履歴を受けるが、この熱履歴によって銅結晶粒子が小さい場合には該銅結晶粒子が粒成長して粗大化する。

そこで、本発明は、プリント配線板用途やリチウム二次電池用負極集電体用途に実用できる粗面に凹凸のうねりがなく均一に低粗度化された粗面を持つ低粗面電解銅箔、具体的には、粗面粗さ R_z が $2.0\mu\text{m}$ 以下で該粗面に凹凸のうねりがなく均一に低粗度化された粗面を持ち、且つ、 180°C における伸び率が 10.0% 以上である低粗面電解銅箔を提供することを技術的課題としている。

そして、本発明者等は、前記課題を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、硫酸－硫酸銅水溶液からなる電解液にポリオキシエチレン系界面活性剤、ポリエチレンイミンまたはその誘導体、活性有機イオウ化合物のスルホン酸塩及び塩素イオンの4つの添加剤を存在させる場合には、粗面粗さ R_z が $2.0\mu\text{m}$ 以下で該粗面に凹凸のうねりが実質的になく均一に低粗度化された粗面を持ち、且つ、 180°C における伸び率が 10.0% 以上である低粗面電解銅箔が得られるという刮目すべき知見を得、当該課題を達成したのである。

すなわち、本発明は、電解銅箔の粗面粗さ R_z が $2.0 \mu m$ 以下で該粗面に凹凸のうねりがなく均一に低粗度化された粗面を持ち、且つ、 $180^\circ C$ における伸び率が 10.0% 以上であることを特徴とする低粗面電解銅箔である。

5 また、本発明は、前記低粗面電解銅箔において、JIS（日本工業規格：以下同じ）Z8741に基づき $G_s(85^\circ)$ にて測定した粗面の鏡面光沢度が 100 以上のものである。

また、本発明は、硫酸－硫酸銅水溶液を電解液とし、白金元素又はその酸化物元素で被覆したチタン板からなる不溶性陽極と該陽極に対向する陰極にチタン製ドラムを用い、当該両極間に直流電流を通じる電解銅箔の製造方法において、
10 前記電解液にオキシエチレン系界面活性剤、ポリエチレンジイミン又はその誘導体、活性有機イオウ化合物のスルホン酸塩及び塩素イオンを存在させることによって粗面粗さ R_z が $2.0 \mu m$ 以下で該粗面に凹凸のうねりがなく均一に低粗度化された粗面を持ち、且つ、 $180^\circ C$ における伸び率が 10.0% 以上である低粗面電解銅箔を得ることを特徴とする低粗面電解銅箔の製造方法である。

15 また、本発明は、JIS Z8741に基づき $G_s(85^\circ)$ にて測定した粗面の鏡面光沢度が 100 以上である低粗面電解銅箔を得ることができる前記低粗面電解銅箔の製造方法である。

また、本発明は、電解液中におけるオキシエチレン系界面活性剤の濃度が $10 \sim 200 mg/L$ である前記低粗面電解銅箔の製造方法である。

20 また、本発明は、電解液中におけるポリエチレンジイミン又はその誘導体の濃度が $0.5 \sim 30.0 mg/L$ である前記低粗面電解銅箔の製造方法である。

また、本発明は、電解液中における活性有機イオウ化合物のスルホン酸塩の濃度が $5.5 \sim 450 \mu mol/L$ である前記低粗面電解銅箔の製造方法である。

また、本発明は、電解液中における塩素イオンの濃度が $20 \sim 120 \text{ mg/L}$ である前記低粗面電解銅箔の製造方法である。

本発明の構成をより詳しく説明すれば、次のとおりである。

本発明において硫酸－硫酸銅水溶液からなる電解液中に添加する添加剤は、オキシエチレン系界面活性剤、ポリエチレンイミンまたはその誘導体、活性有機イオウのスルホン酸塩及び塩素イオンの4つの添加剤であるが、これら添加剤が一定の濃度領域であって、しかも水溶性高分子群については一定の分子量域のみ、目的とする低粗面電解銅箔を得ることが出来る。

先ず、本発明に用いるオキシエチレン系界面活性剤としては、ポリエチレングリコールであって平均分子量が $2000 \sim 35000$ のものポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン共重合体であってオキシプロピレン部分の平均分子量が $2000 \sim 4000$ で全分子量中のオキシエチレンの重量比が $80 \text{ wt} \%$ 以上のもの、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ビスフェノールA－エチレンオキサイド付加物などが挙げられる。

なお、全分子量中のオキシエチレンの重量比が $80 \text{ wt} \%$ 以下のものは、硫酸－硫酸銅水溶液からなる電解液に溶解しない。

ポリエチレングリコールの平均分子量が 2000 以下の場合には電解銅箔の表面に異常電着が起こる。

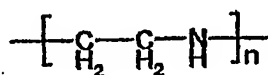
本発明においては、前記化合物の内の1種類又は2種類以上を組み合わせ、その単独もしくは合計の電解液中における濃度が $10 \sim 200 \text{ mg/L}$ となるように電解液に添加する。この濃度範囲の下限値は重要であり、ポリエチレンイミン及びその誘導体、活性有機イオウのスルホン酸塩及び塩素イオンの三者が後述する各好適濃度範囲に調整されていても目的とする低粗面電解銅箔が得られない閾値を示している。これに対して上限値は下限域が示すような目的とする低粗

面電解銅箔が得られるか、得られないかを分ける閾値では無く、工業的な操作条件下では経済的な観点からその濃度を高い値に保つことは何ら積極的価値を持たない。従って、ここで規定した上限値は得られる電解銅箔の特性を規定する為のものではなく、実際には上限域を超える領域でも目的とする低粗面電解銅箔を得ることは出来るが現実的ではない。

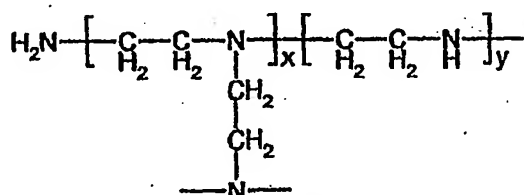
また、平均分子量の下限値も重要であり、平均分子量2000に満たない場合には目的とする低粗面電解銅箔が得られない。一方、上限値は濃度範囲の上限値と同称のことが言え、例えば、平均分子量35000を超えるポリエチレングリコールを用いても低粗面電解銅箔が得られる可能性が十分推察できる。

次に、オキシエチレン系界面活性剤、活性有機イオウ化合物及び塩素イオンを電解液中に添加することによって得られる電解銅箔の粗面には緩やかな凹凸のうねりが生じるが、ポリエチレンイミンを添加することによってこの様なうねりの発生を抑制することが出来る。

本発明に用いるポリエチレンイミンは、重量平均分子量が600以上のものが望ましく、10000以上のものがより望ましい。重量平均分子量が600以上のものであれば、下記化学式(1)に示す直線型、化学式(2)に示す分岐型のいずれを用いてもよく、両者の混合物を用いることもできる。



(化学式1)。

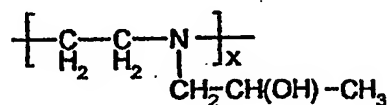


(化学式2)。

なお、市販品としては、例えば「エポミン：商品名・品番：P-1000・日本触媒製・重量平均分子量：70000」が挙げられる。

ポリエチレンイミン誘導体としては、プロピレンオキサイド付加物であってその重量平均分子量が1000以上のものが望ましく、プロピレンオキサイドが付加されるポリエチレンイミンの分子量は600以上であることが望ましい。

また、下記化学式(3)に示すように、ポリエチレンイミンの第1級及び第2級アミン水素への置換基ができることが望ましい。



(化学式3)。

なお、市販品としては、例えば「エポミン：商品名・品番：PP-061・日本触媒製・重量平均分子量：1200」が挙げられる。

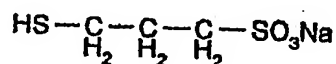
ポリエチレンイミンの重量平均分子量が600未満の場合及び前記ポリエチレンイミン誘導体の重量平均分子量が1000未満の場合には、その濃度によらず得られる電解銅箔の粗面には緩やかな凹凸のうねりが生じて光沢化（均一な低粗度化）しない。なお、粗面に緩やかな凹凸のうねりが生じておらず均一に低粗度化されている場合にはその外観は光沢を有しているが、粗面に緩やかな凹凸のうねりが生じ均一に低粗度化されていない場合にはその外観は半光沢乃至くすんだものとなる。

ポリエチレンイミン及びその誘導体の濃度領域と分子量の関係の一般的傾向として、分子量が高くなるに従い、粗面が半光沢から光沢へと変化する濃度閾値が上昇し、メッキ膜を形成せず粉状の銅析出となる「ヤケメッキ」領域へと変化する濃度もより高濃度側へと移行する。また、光沢領域内であってもポリエチレンイミンの濃度を上昇させて行くと高温時の伸び率の低下が生じるようになる。このようなポリエチレンイミン及びその誘導体の分子量とその濃度が与える影響を考慮した上で分子量と濃度の各範囲を定める必要があり、ポリエチレン

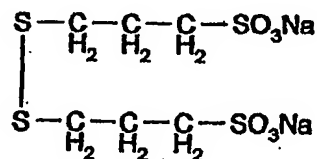
イミン及びその誘導体の分子量は600～70000であることが望ましく、その電解液中における濃度は0.5～30.0mg/Lの範囲、好ましくは1.0～10.0mg/Lの範囲であることが望ましい。

ポリエチレンイミン及びその誘導体の電解液中における濃度が0.5mg/L未満の場合には粗面はくすんだ外観を呈し、30mg/Lを超えるとヤケメッキ領域へと移行し、もはや電解銅箔が得られることはない。

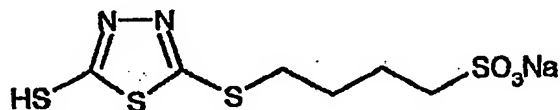
次に、本発明に用いる活性有機イオウ化合物は、水難溶性のアルキルチオールを可溶化した化合物であることが必須であるが、可溶化する為に水酸基またはカルボキシル基を付加した場合には目的とする低粗面電解銅箔を得ることは出来ない。従って、必ずスルホン酸塩の形で可溶化する必要がある。本発明に好適な活性有機イオウ化合物のスルホン酸塩の代表的な化合物は下記化学式(4)、化学式(5)、化学式(6)、化学式(7)に示すものである。



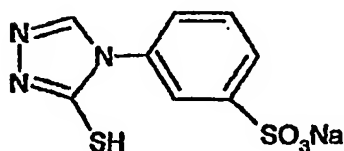
(化学式4)。



(化学式5)。



(化学式6)。



(化学式7)。

これら化合物の添加量を質量濃度として表現することは適当では無い。これら化合物はその構造内に存在するチオール基によってその効果が決定されることに注目すれば、化学式(4)で示した3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸の2分子会合形である化学式(5)の化合物は2つのチオール基が生成することになり、1分子でも3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウムの2倍の効果を示すことになるから、分子内に存在するチオール基のモル数によって規定できることになる。

そこで、チオール基の存在量をモル濃度で表現すれば、本発明における活性有機イオウ化合物の好ましい電解液への添加量(モル濃度)は $5.5 \sim 450 \mu\text{mol/L}$ の範囲、好ましくは $55 \sim 180 \mu\text{mol/L}$ の範囲であることが望ましい。電解液中における濃度が $5.5 \mu\text{mol/L}$ に満たない場合には、粗面に緩やかな凹凸のうねりが生じ均一に低粗度化せずにくすんだ外観を呈し光沢が生じない。しかも 180°C における伸び率も低い。添加量が $450 \mu\text{mol/L}$ を越えても粗面状態や 180°C 伸び率に影響はないが、電解液中の活性有機イオウ化合物の濃度を高く保つことは、不溶性陽極を使って電解銅箔を得る場合には、高いアノード電位の為に高価な有機イオウ系化合物を無駄に分解消耗することになるので現実的ではない。

次に、本発明においては、塩素イオンの存在が非常に重要であり、オキシエチレン系界面活性剤、ポリエチレンイミン又はその誘導体及び活性有機イオウ化合物のスルホン酸塩の三者が前述した各好適濃度範囲に調整されていても目的とする低粗面電解銅箔を得ることは出来ない。塩素イオンが共存する時にのみ本発明の目的が達せられるのである。

また、塩素イオン濃度と活性有機イオウ化合物濃度との関係も重要であり、粗面が光沢外観(粗面に緩やかな凹凸のうねりが生じておらず均一に低粗度してい

る状態)を呈する濃度領域は両者によってほぼ決定づけられ、この光沢範囲は塩素イオン濃度が上昇するに従い縮小する傾向にあり、活性有機イオン化合物の濃度を低下させて操業する為にも塩素イオンの濃度を低く抑えることが望ましい。従って、電解液中における塩素イオン濃度は20～120mg/Lの範囲、好ましくは30～100mg/Lの範囲であることが望ましい。塩素イオンの濃度が20mg/Lに満たない場合には粗面が粗面粗さ2.0μm以下にまで低粗度化しない。塩素イオンが120mg/Lをこえるとメッキ面にざらつきが生じる。

塩素イオンの供給源は、水溶液中で解離して塩素イオンを放出する無機塩類であれば良く、その代表例としてはNaClやHClなどがあげられる。

本発明においては、前記オキシエチレン系界面活性剤、前記ポリエチレンイミン又はその誘導体、前記活性有機イオン化合物のスルホン酸塩及び塩素イオンの4つの添加剤を、それぞれ前述の各好適濃度範囲に調整してなる硫酸－硫酸銅水溶液を電解液として用い、陽極には白金酸化物被覆チタン板を陰極にはチタン製ドラムを使って、電解液温35～50℃及び電解電流密度30～50A/dm²の条件で電解することによって、目的とする低粗面電解銅箔を得ることが出来る。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明を実施するための最良の形態で得た電解銅箔（未処理電解銅箔）の粗面を撮影した電子顕微鏡写真（倍率×1000）である。

第2図は、比較例1で得た電解銅箔（未処理電解銅箔）の粗面を撮影した電子顕微鏡写真（倍率×1000）である。

第3図は、比較例3で得た電解銅箔（未処理電解銅箔）の粗面を撮影した電子顕微鏡写真（倍率×1000）である。

第4図は、比較例4で得た電解銅箔（未処理電解銅箔）の粗面を撮影した電子顕微鏡写真（倍率×1000）である。

第5図は、比較例6で得た電解銅箔（未処理電解銅箔）の粗面を撮影した電子顕微鏡写真（倍率×1000）である。

5 第6図は、比較例7で得た電解銅箔（未処理電解銅箔）の粗面を撮影した電子顕微鏡写真（倍率×1000）である。

第7図は、ポリエチレンイミンを添加しない電解液を用いて得た電解銅箔（未処理電解銅箔）の粗面を撮影した電子顕微鏡写真（倍率×1000）である。

発明を実施するための最良の形態

10 先ず、本発明を実施するための最良の形態は次のとおりである。

硫酸（ H_2SO_4 ）：100 g/L、硫酸銅五水和物（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）：280 g/Lの硫酸－硫酸銅水溶液からなる電解液を調整した（以下、この電解液を「基本電解液」という）。

15 添加剤としてポリエチレングリコール（平均分子量20000・三洋化成製）、ポリエチレンイミン（エポミン：商品名・品番：P-1000・日本触媒製・重量平均分子量：70000）、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム及び塩酸を基本電解液に添加してポリエチレングリコール：30 mg/L、ポリエチレンイミン：0.5 mg/L、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム：2.20 mmol/L及び塩素イオン：35 mmol/Lに調
20 整した。

この添加剤を含む電解液を陽極である白金酸化物被覆チタン板と陰極であるチタン製ドラムとの間に流入させ、電解電流密度：45 A/dm²、電解液温：40℃、で電析して厚さ18 μmの低粗面電解銅箔を得た。なお、目視観察によ

り、この低粗面電解銅箔の粗面が光沢を有していることが確認できた。

ここに得た低粗面電解銅箔（未処理電解銅箔）の室温（約 25℃）及び 180℃での抗張力（MPa）と伸び率（%）を IPC-TM-650 に基づき、インテスコ社製の 2001 型引張力試験機を用いて測定すると共に、粗面の表面粗さ（Rz）を JISB0601 に基づき、小坂研究所製のサーフコーダー SE1700α を用いて測定した。また、当該低粗面電解銅箔の粗面における凹凸のうねり度合いを表す指標として、粗面の鏡面光沢度を JISZ8741 に基づき、ミノルタ株式会社製の光沢計（商品名：マルチグロス 268 型）を用い、Gs（85°）にて低粗面電解銅箔の幅方向と長さ（流れ）方向の二方向について測定した。各測定結果を第 1 表に示した。

なお、前記鏡面光沢度 Gs（85°）は、粗面に凹凸のうねりが実質的に生じていない場合には 100 以上の数値を示し、粗面に緩やかな凹凸のうねりが生じている場合には 100 未満の数値を示す（後出、第 2 表及び第 1 図～第 7 図参照）。すなわち、前記鏡面光沢度 Gs（85°）の値を粗面における凹凸のうねり度合いの指標とすることができ、該値が小さくなるほど凹凸のうねり度合いは大きく、該値が大きくなるほど凹凸のうねり度合いは小さい。

第 1 図は、ここに得た低粗面電解銅箔（未処理電解銅箔）の粗面を撮影した電子顕微鏡写真（倍率×1000）であり、同図により、粗面には凹凸のうねりが実質的になく均一に低粗度化している粗面状態が確認できる。

次に、本発明の実施例 1～7 及び比較例 1～9 は次のとおりである。

添加剤の種類と電解液中における濃度及び電解電流密度と電解液温を第 1 表に示すとおりに変更した外は、前記本発明を実施するための最良の形態における各条件と同じ条件で厚さ 18 μm の電解銅箔を得た。得られた各電解銅箔（未処理電解銅箔）の室温（約 25℃）及び 180℃での抗張力（MPa）と伸び率（%

)並びに表面粗さ (R_z)・(μm)、及び粗面における幅方向と長さ(流れ)方向の前記鏡面光沢度 G_s (85°)を前記本発明を実施するための最良の形態における測定法と同じ測定法によって測定した結果を第2表に示した。

第1表：

	添 加 剤 濃 度 条 件				電解条件	
	ポリエチレン グリコール (M. W. 20, 000) (mg/L)	ポリエチレン イミン (mg/L)	3-メルカプト-1- -プロパンスル ホン酸ナトリウ ム(μ mol/L)	塩素イオン濃 度(mg/L)	電 流 密 度 (A/dm ²)	液 温 (°C)
本発明を実施 するための 最良の形態	30	0.5 ⁽¹⁾	220	35	45	40
実施例1	30	10.0 ⁽¹⁾	220	35	45	40
実施例2	100	30.0 ⁽²⁾	140	35	50	45
実施例3	70 ⁽⁶⁾	1.0 ⁽¹⁾	140	35	50	40
実施例4	200	1.0 ⁽²⁾	330	70	30	35
実施例5	10	6.0 ⁽²⁾	220	100	45	40
実施例6	25	10.0 ⁽²⁾	220	110	45	50
実施例7	20	20.0 ⁽²⁾	6.0	20	50	50
比較例1	70 ⁽³⁾	0.1 ⁽¹⁾	140	35	45	40
比較例2	100	0.1 ⁽¹⁾	140	35	45	40
比較例3	10	1.0 ⁽⁴⁾	170	35	45	40
比較例4	50	35.0 ⁽⁵⁾	170	35	45	40
比較例5	50	35.0 ⁽¹⁾	140	35	45	40
比較例6	50	0.3 ⁽¹⁾	140	35	45	40
比較例7	25	0.2 ⁽¹⁾	3.0	35	45	40
比較例8	25	0.2 ⁽¹⁾	140	150	45	40
比較例9	25	0.2 ⁽¹⁾	140	2	45	40

(1) 平均分子量70000、(2) ポリエチレンイミン誘導体(エポミン：商
品名・品番：PP-061・日本触媒製・重量平均分子量：1200)、(3)
平均分子量1000、(4) 平均分子量300、(5) 平均分子量600。

第2表

	室 温		180℃		表面粗さ (Rz)		粗面の鏡面光沢度 Gs(85°)	
	抗張力 (MPa)	伸び率 (%)	抗張力 (MPa)	伸び率 (%)	粗 面 (μm)	光沢面 (μm)	幅方向	長さ方向 (流れ方向)
本発明を実施 するための 最良の形態	350	16.0	230	14.0	1.8	2.2	121	128
実施例1	390	12.0	250	10.0	1.7	2.2	120	125
実施例2	500	15.0	280	12.0	1.7	2.1	122	125
実施例3	350	10.0	220	20.0	2.0	2.1	130	128
実施例4	340	18.0	180	15.0	1.2	2.2	125	126
実施例5	350	12.0	210	14.0	1.5	2.1	120	118
実施例6	360	11.0	210	10.0	1.5	2.2	131	135
実施例7	360	15.0	205	20.0	0.9	2.2	132	136
比較例1	350	5.0	200	6.0	2.5	2.2	78	73
比較例2	350	6.0	200	3.0	4.5	2.2	60	62
比較例3	360	20.0	250	24.0	3.0	2.2	74	74
比較例4	480	5.5	365	3.0	3.0	2.2	38	41
比較例5	430	4.5	305	2.8	1.8	2.1	40	42
比較例6	335	10.0	230	14.0	2.8	2.1	63	63
比較例7	350	10.0	220	3.0	4.0	2.1	21	18
比較例8	360	7.0	230	7.0	3.0	2.2	20	22
比較例9	350	6.0	210	5.0	3.2	2.2	26	25

第2図～第6図は、比較例において得た各電解銅箔（未処理電解銅箔）の粗面を撮影した電子顕微鏡写真（倍率×1000）であり、第2図は比較例1（ポリエチレングリコールの平均分子量が低くポリエチレンイミンの濃度が低い場合）の粗面状態を、第3図は比較例3（ポリエチレンイミンの重量平均分子量が低い場合）の粗面状態を、第4図は比較例4（ポリエチレングリコールの平均分子量が低くポリエチレンイミンの濃度が高い場合）の粗面状態を、第5図は比較例6（ポリエチレンイミンの濃度が低い場合）の粗面状態を、第6図は比較例7（3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウムの濃度が低い場合）の粗面状態を、それぞれ示している。

第7図は、ポリエチレンイミンを添加しなかった外は、前記発明の実施の形態と同じ条件で得た厚さ18 μm の電解銅箔（未処理電解銅箔）の粗面を撮影した電子顕微鏡写真（倍率×1000）であり、粗面に緩やかな凹凸のうねりが生じている状態が確認できる。なお、第7図と前記本発明を実施するための最良の形態における第1図とを対比すれば、ポリエチレンイミンの添加によって粗面に緩やかな凹凸のうねりが生じず表面粗さが顕著に低下することが確認できる。

また、第1表及び第2表から、前記本発明を実施するための最良の形態並びに前記実施例1～7の各電解液においては、ポリエチレンイミンの濃度が増すに従って室温での抗張力が増加するが粗面粗さ（ R_z ）はほぼ一定の値を維持していることが確認できる。

なお、本発明者らは、数多くの実験によって基本電解液中に、ポリエチレングリコールが存在しない場合には粗面が光沢外観を呈さず、ポリエチレンイミンが存在しない場合には粗面が粗くてくすんだ外観を呈し、180℃での伸び率が低く、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウムが存在しない場合には粗面が非常に粗く、180℃での伸び率が低く、塩素イオンが存在しない場合

には電着面（メッキ面）が割れ、180℃の伸び率が低いことを確認している。

また、水溶性高分子の濃度や平均分子量を前記所定範囲内で増加させた場合には、これに伴って前記鏡面光沢度 $G_s(85^\circ)$ が増す傾向にあることを確認している。なお、前記鏡面光沢度 $G_s(85^\circ)$ が100以上の低粗面電解銅箔を得るには、基本電解液中にポリエチレングリコール、3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、ポリエチレンイミン及び塩素イオンを存在させることが好適であるが、これらの内いずれか一つの物質でも欠落したり、濃度又は平均分子量が前記所定範囲外になった場合には前記鏡面光沢度 (85°) が100未満になる。

10 産業上の利用可能性

本発明によれば、プリント配線板用途や二次電池用負極集電体用途に最適の粗面粗さ R_z が $2.0\mu m$ 以下で該粗面に凹凸のうねりが実質的になく前記鏡面光沢度 $G_z(85^\circ)$ が100以上の均一に低粗度化された粗面を持ち、且つ、180℃における伸び率が10.0%以上であり、光沢面と粗面との間の粗度差が可及的に小さい低粗面電解銅箔（未処理電解銅箔）を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 電解銅箔の粗面粗さ R_z が $2.0 \mu m$ 以下で該粗面に凹凸のうねりがなく均一に低粗度化された粗面を持ち、且つ、 $180^\circ C$ における伸び率が 10.0% 以上であることを特徴とする低粗面電解銅箔。

5 2. JIS (日本工業規格：以下同じ) Z8741に基づき $G_s (85^\circ)$ にて測定した粗面の鏡面光沢度が 100 以上である請求の範囲第1項記載の低粗面電解銅箔。

10 3. 硫酸－硫酸銅水溶液を電解液とし、白金元素又はその酸化物元素で被覆したチタン板からなる不溶性陽極と該陽極に対向する陰極にチタン製ドラムを用い、当該両極間に直流電流を通じる電解銅箔の製造方法において、前記電解液にオキシエチレン系界面活性剤、ポリエチレンジイミン又はその誘導体、活性有機イオウ化合物のスルホン酸塩及び塩素イオンを存在させることによって粗面粗さ R_z が $2.0 \mu m$ 以下で該粗面に凹凸のうねりがなく均一に低粗度化された粗面を持ち、且つ、 $180^\circ C$ における伸び率が 10.0% 以上である低粗面電解銅箔
15 を得ることを特徴とする低粗面電解銅箔の製造方法。

4. 低粗面電解銅箔における JIS Z8741に基づき $G_s (85^\circ)$ にて測定した粗面の鏡面光沢度が 100 以上である請求の範囲第3項記載の低粗面電解銅箔の製造方法。

20 5. 電解液中におけるオキシエチレン系界面活性剤の濃度が $10 \sim 200 mg/L$ である請求の範囲第3項又は第4項記載の低粗面電解銅箔の製造方法。

6. 電解液中におけるポリエチレンジイミン又はその誘導体の濃度が $0.5 \sim 30.0 mg/L$ である請求の範囲第3項又は第4項記載の低粗面電解銅箔の製造方法。

7. 電解液中における活性有機イオウ化合物のスルホン酸塩の濃度が $5.5 \sim 450 \mu\text{mol/L}$ である請求の範囲第3項又は第4項記載の低粗面電解銅箔の製造方法。

5 8. 電解液中における塩素イオンの濃度が $20 \sim 120 \text{mg/L}$ である請求の範囲第3項又は第4項記載の低粗面電解銅箔の製造方法。

補正書の請求の範囲

[2004年8月24日(24.08.04)国際事務局受理 : 出願当初の請求の範囲
1は補正された; 出願当初の請求の範囲2は取り下げられた。

他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

1. 電解銅箔の粗面粗さ R_z が $2.0 \mu m$ 以下で該粗面に凹凸のうねりがなく
J I S (日本工業規格: 以下同じ) Z 8 7 4 1 に基づき $G_s (85^\circ)$ にて測定
した鏡面光沢度が 100 以上の均一に低粗度化された粗面を持ち、且つ、 180
5 $^\circ C$ における伸び率が 10.0 % 以上であることを特徴とする低粗面電解銅箔。

2. (削除)

3. 硫酸-硫酸銅水溶液を電解液とし、白金元素又はその酸化物元素で被覆
したチタン板からなる不溶性陽極と該陽極に対向する陰極にチタン製ドラムを用
い、当該両極間に直流電流を通じる電解銅箔の製造方法において、前記電解液に
10 オキシエチレン系界面活性剤、ポリエチレンイミン又はその誘導体、活性有機イ
オウ化合物のスルホン酸塩及び塩素イオンを存在させることによって粗面粗さ
 R_z が $2.0 \mu m$ 以下で該粗面に凹凸のうねりがなく均一に低粗度化された粗面
を持ち、且つ、 $180^\circ C$ における伸び率が 10.0 % 以上である低粗面電解銅箔
を得ることを特徴とする低粗面電解銅箔の製造方法。

15 4. 低粗面電解銅箔における J I S Z 8 7 4 1 に基づき $G_s (85^\circ)$ にて測
定した粗面の鏡面光沢度が 100 以上である請求の範囲第 3 項記載の低粗面電解
銅箔の製造方法。

5. 電解液中におけるオキシエチレン系界面活性剤の濃度が $10 \sim 200 mg$
/L である請求の範囲第 3 項又は第 4 項記載の低粗面電解銅箔の製造方法。

20 6. 電解液中におけるポリエチレンイミン又はその誘導体の濃度が $0.5 \sim 3$
 $0.0 mg/L$ である請求の範囲第 3 項又は第 4 項記載の低粗面電解銅箔の製造
方法。

条約第 19 条 (1) に基づく説明書

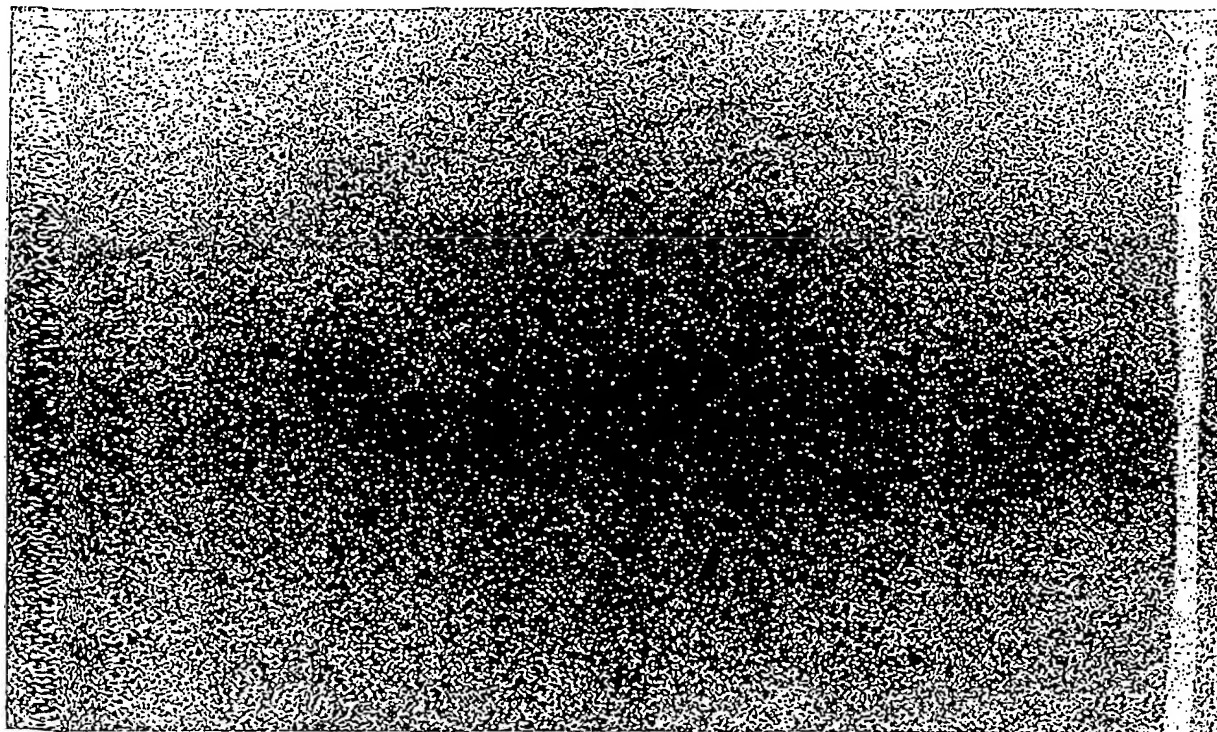
請求の範囲第 1 項は、補正前の請求の範囲第 1 項記載の低粗面電解銅箔が J I S (日本工業規格：以下同じ) Z 8 7 4 1 に基づき G s (85°) にて測定した鏡面光沢度が 100 以上の粗面を持つものであることを明確にした。

各引用例には、J I S (日本工業規格：以下同じ) Z 8 7 4 1 に基づき G s (85°) にて測定した鏡面光沢度が 100 以上の粗面を持つ電解銅箔が記載されていない。

補正後の請求の範囲第 1 項記載の本発明に係る低粗面電解銅箔は、明細書第 1 1 頁第 10 行～第 12 頁第 19 行及び第 1 図に具体的に開示している。

1 / 4

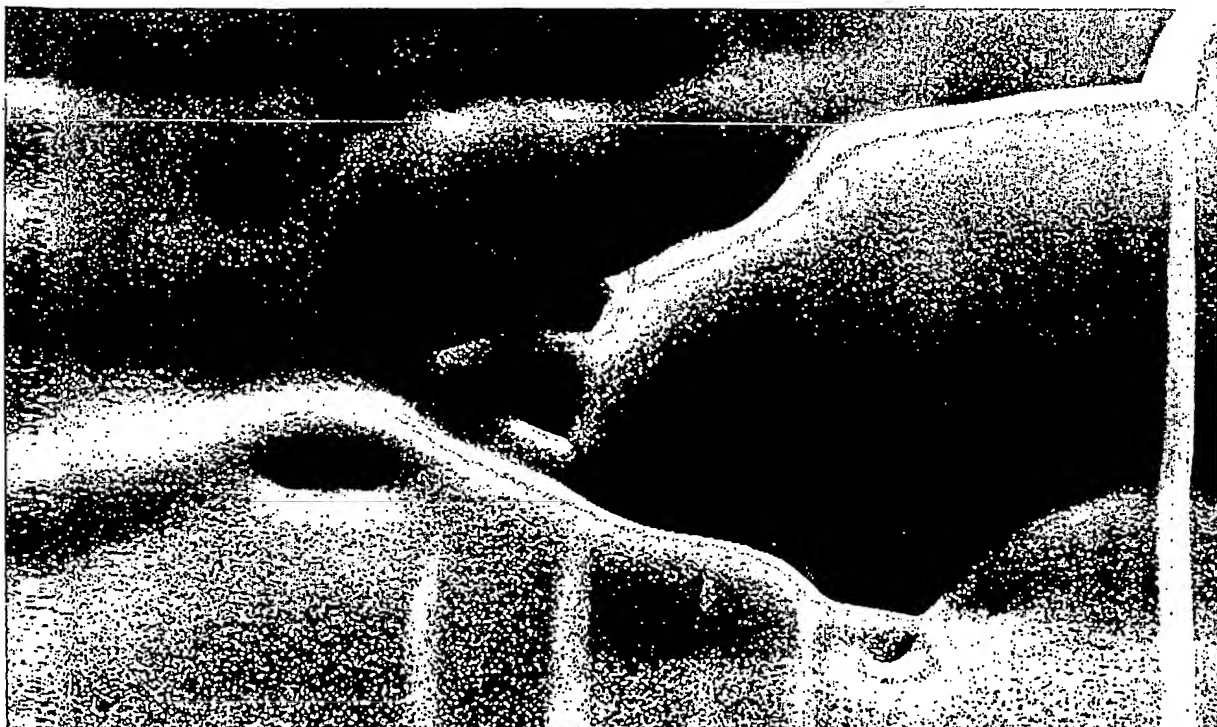
第1図



× 1 , 0 0 0

1 0 μ m

第2図



× 1 , 0 0 0

1 0 μ m

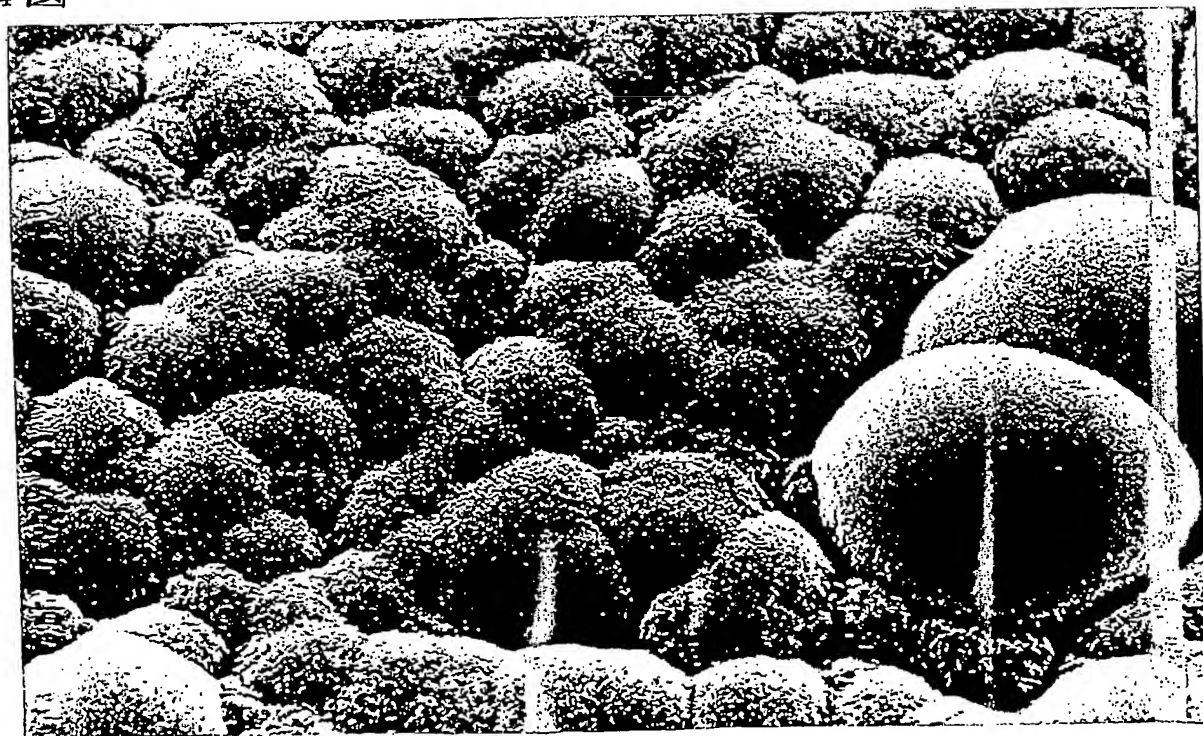
第3図



× 1, 000

10 μm

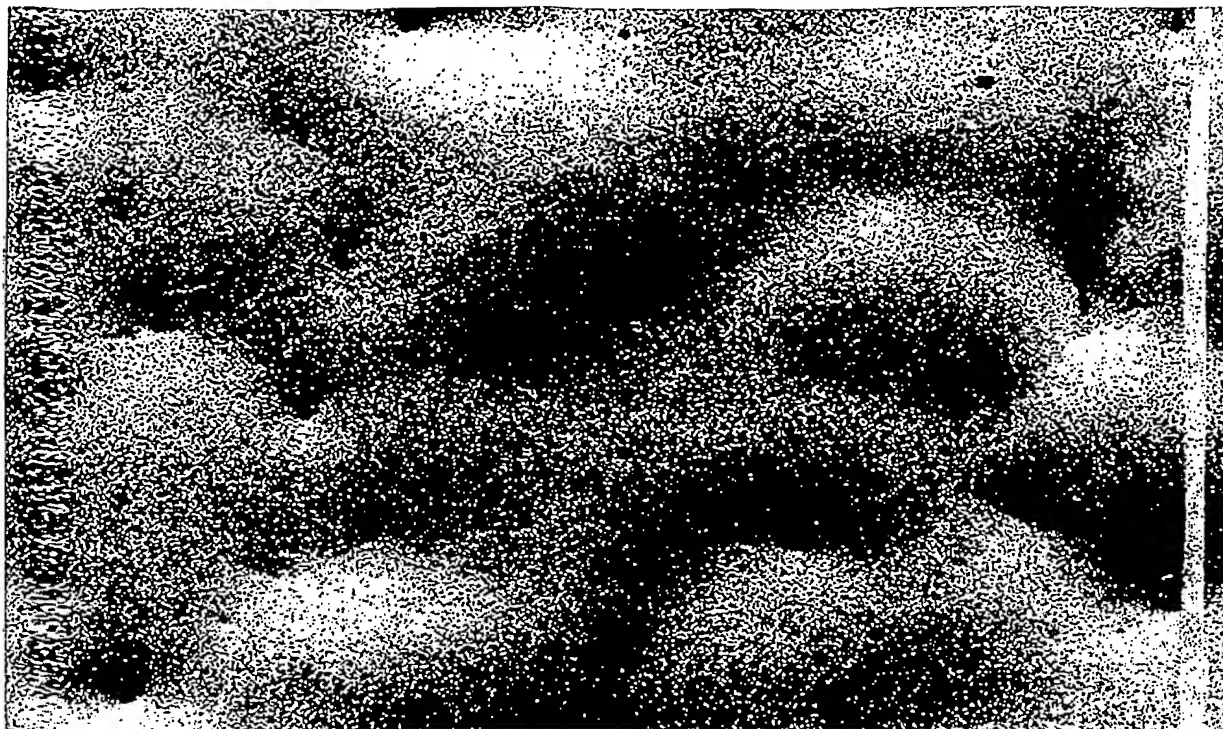
第4図



× 1, 000

10 μm

第 5 図



× 1 , 0 0 0

1 0 μ m

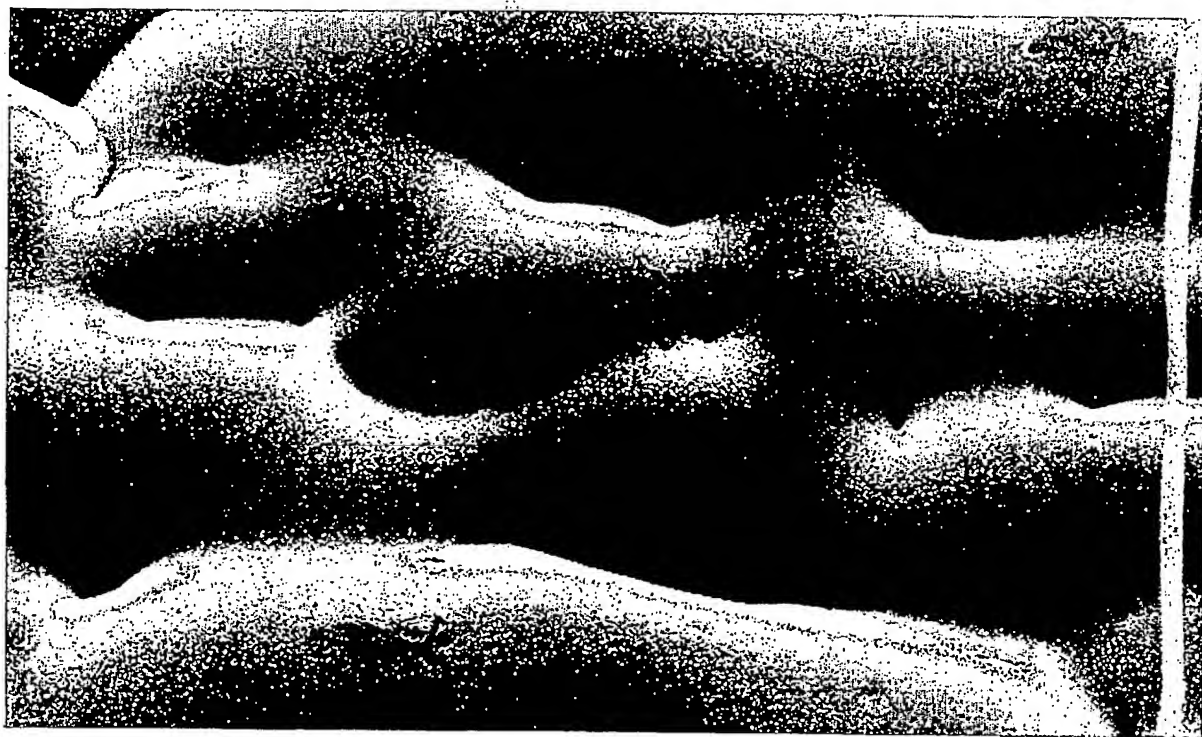
第 6 図



× 1 , 0 0 0

1 0 μ m

第 7 図



× 1, 0 0 0

1 0 μ m

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C25D1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C25D1/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-272994 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 21 October, 1997 (21.10.97), Full text (Family: none)	1
Y	JP 2002-294481 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 09 October, 2002 (09.10.02), Full text & WO 2079547 A1 & US 2003-102209 A1	1
Y	JP 9-143784 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 03 June, 1997 (03.06.97), Full text (Family: none)	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 June, 2004 (22.06.04)Date of mailing of the international search report
06 July, 2004 (06.07.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004927

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-143785 A (Furukawa Circuit Foil Kabushiki Kaisha), 03 June, 1997 (03.06.97), & WO 97011210 A1 & EP 851944 A & US 5834140 A1	1-8
A	JP 2002-53992 A (Berumerekku Denkyoku Kabushiki Kaisha), 19 February, 2002 (19.02.02), (Family: none)	1-8
A	JP 2001-123290 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 08 May 2001 (08.05.01), (Family: none)	1-8
A	JP 2002-506484 A (Circuit Foil USA, Inc.), 26 February, 2002 (26.02.02), & WO 98059095 A1 & US 5863410 A1 & EP 1015668 A & CN 1263570 T	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C25D1/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C25D1/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 9-272994 A (古河電気工業株式会社) 1997. 10. 21, 全文 (ファミリーなし)	1
Y	JP 2002-294481 A (三井金属鉱業株式会社) 2002. 10. 09, 全文 & WO 2079547 A1 & US 2003-102209 A1	1
Y	JP 9-143784 A (古河電気工業株式会社) 1997. 06. 03, 全文 (ファミリーなし)	1

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 06. 2004

国際調査報告の発送日

06. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀧口 博史

4E

3032

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-143785 A (古河サーキットフォイル株式会社) 1997. 06. 03 & WO 97011210 A1 & EP 851944 A & US 5834140 A1	1-8
A	JP 2002-53992 A (ベルメレック電極株式会社) 2002. 02. 19 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2001-123290 A (同和鉱業株式会社) 2001. 05. 08 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-506484 A (サーキット フォイル ユーエスエー, インコーポレイティド) 2002. 02. 26 & WO 98059095 A1 & US 5863410 A1 & EP 1015668 A & CN 1263570 T	1-8

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.